

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09C 1/00, C01F 17/00, C09C 3/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46336 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01572</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. März 1999 (11.03.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 10 317.4 11. März 1998 (11.03.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Trautenauer Strasse 41, D-64839 Münster (DE). KUNTZ, Matthias [DE/DE]; Im Berggarten 16, D-64342 Ober-Beerbach (DE). VOGT, Reiner [DE/DE]; Schulzweg 19, D-64289 Kranichstein (DE). RIDDLE, Rodney [GB/GB]; 164 Victoria Road, Poole, Dorset BH 12 AG (GB). SCHOEN, Sabine [DE/DE]; Gundolfstrasse 25, D-64287 Darmstadt (DE). WEBER, Wolf-Dietrich [DE/DE]; Lindenweg 32, D-64354 Reinheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: SULPHIDE AND OXYSULPHIDE PIGMENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: SULFID- UND OXISULFIDPIGMENTE</p> <p>(57) Abstract The invention concerns rare earth metal sulphide or oxysulphide pigments, and yttrium sulphide or oxysulphide pigments, based on flaky substrates.</p> <p>(57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft Seltene Erdmetallsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente und Yttriumsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente auf der Basis plättchenförmiger Substrate.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Sulfid- und Oxysulfidpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis plättchenförmiger Substrate, die mit einem Sulfid bzw. Oxysulfid eines Seltenen Erdmetalls und/oder des Yttriums beschichtet sind, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere in Autolacken, Lacken, Farben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

Seltene Erdmetallsulfid- und Yttriumsulfidpigmente ohne Träger sowie deren Verwendung in Kunststoffen, Anstrichstoffen und in der Kosmetik sind aus der EP 0 203 838 B1 bekannt. In der EP 0 545 746 B1 werden Pigmente beschrieben, die eine Zusammensetzung auf Basis eines Sesquisulfids eines Seltenen Erdmetalls bzw. des Yttriums aufweisen und gleichzeitig einen Dotierstoff enthalten.

In der EP 0 620 254 B1 dient ein Pigment auf Basis eines Seltenen Erdmetallsulfids bzw. des Yttriumsulfids als Träger, der mit einem transparenten Oxid, vorzugsweise einem Metalloxid, beschichtet wird.

Diese bekannten Seltenen Erdmetallsulfid- bzw. Yttriumsulfidpigmente sind zwar als Absorptionspigmente für viele Zwecke gut einsetzbar, sind aber wegen der fehlenden Interferenzfähigkeit und mangelndem Glanz nicht als Perlglanzpigmente anzusehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher Seltene Erdmetallsulfid- bzw. -oxysulfid- und Yttriumsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente mit gutem Deckvermögen und kräftigen Farbtönen bereitzustellen, welche ein breiteres Farbspektrum abdecken und gleichzeitig die Eigenschaften in bezug auf Interferenz und Glanz von Perlglanzpigmenten aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man durch Beschichtung von plättchenförmigen Substraten mit Sulfiden bzw. Oxysulfiden der Seltenen Erdmetalle (Lanthanide) sowie des Yttriums Pigmente mit interessanten koloristischen und funktionellen Eigenschaften erhält.

Auf den plättchenförmigen Substraten können gleichmäßige Sulfid- bzw. Oxysulfidschichten von Seltenen Erdmetallen sowie von Yttrium aufgebracht werden, die einen hohen Glanz aufweisen und dem Pigment eine attraktive Pulverfarbe verleihen, und die gegebenenfalls die Interferenzfarben dünner Plättchen erzeugen können.

Gegenstand der Erfindung sind somit Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate mit einem Sulfid bzw. Oxysulfid eines Seltenen Erdmetalls und/oder des Yttriums beschichtet sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente sowie die Verwendung dieser Pigmente in Formulierungen wie Farben, Lacke, Druckfarben, Kunststoffen und Kosmetika.

Die Substrate werden mit einem Sulfid der Seltenen Erdmetalle oder des Yttriums mit der Formel M_2S_3 , worin M mindestens ein aus der Gruppe gewähltes Element darstellt, die aus den Lanthaniden der Ordnungszahlen zwischen einschließlich 57 und 71 und Yttrium gebildet wird, beschichtet. Vorzugsweise bedeutet M_2S_3 ein Sesquisulfid des kubischen $\gamma\text{-Ce}_2S_3$ oder $\gamma\text{-La}_2S_3$. Es kommen aber auch Sulfidmischungen, wie $\gamma\text{-Ce}_2S_3$ und $\gamma\text{-La}_2S_3$, oder gemischte Sulfide, wie LaYS_3 , in Frage. Die Beschichtungen können darüber hinaus aus Oxysulfiden der Formel $M_2S_{3-x}O_x$ ($2,5 < x < 0,05$) bestehen.

Als plättchenförmiges Basissubstrat kommen alle dem Fachmann bekannten plättchenförmigen Materialien in Frage, die unter den Beschichtungsbedingungen stabil sind. Insbesondere sind hier zu nennen natürlicher und synthetischer Glimmer, Kaolin, Talkum, Vermiculit, TiO_2 -, SiO_2 -, Al_2O_3 -Flakes, Glasplättchen, Graphit, Metallplättchen, Bismutoxidchlorid, plättchenförmiges Eisenoxid, LCPs (Liquid Crystal Polymer Pigmente), holographische Pigmente und andere plättchenförmige Materialien.

Bevorzugt wird Glimmer, wie z.B. Muskovit oder Phlogopit, eingesetzt. Als plättchenförmiges Substrat können aber auch Materialien eingesetzt

werden, die bereits eine Metalloxidbeschichtung besitzen, insbesondere Glimmer- oder SiO_2 -Plättchen mit ein oder mehreren Beschichtungen aus z.B. TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO oder Gemischen dieser Metalloxide.

5

Als Substratmaterialien kommen aber auch dünne Metallplättchen in Frage, die teilweise - wie z.B. bei Al-Plättchen - mit einer Schicht einer niedrigbrechenden, stabilisierenden Verbindung, wie Siliciumdioxid, umhüllt sind. Als Metallplättchen können neben Al-Plättchen auch Plättchen aus Ag, Ti, Cu/Zn und weiteren Metallen zur Anwendung kommen.

10

Die Größe dieser plättchenförmigen Substrate ist an sich nicht kritisch und es können daher Teilchen in der für die beabsichtigte Anwendung geeigneten Größe verwendet werden. In der Regel wird man das Substrat in Teilchengrößen von etwa 1 bis 200 μm , insbesondere etwa 5 bis 100 μm , einsetzen. Die Dicke der Teilchen liegt in der Regel bei etwa 0,1 bis 5 μm , insbesondere etwa 0,5 μm .

15

Die als Substrate verwendeten Ausgangsmaterialien sind bekannt und lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen. Glimmerteilchen der gewünschten Größenordnung lassen sich durch nasses oder trockenes Vermahlen von Glimmer und nachfolgendes Klassieren gewinnen. Metalloxidbeschichtete Materialien, insbesondere metalloxidbeschichtete Glimmerplättchen, sind sowohl käuflich erhältlich, z.B. von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, als Iriodin®-Perlglanzpigment oder sind nach bekannten Verfahren herstellbar. Solche Verfahren sind z.B. beschrieben in den Patenten bzw. Patentanmeldungen US 3,087,828, US 3,087,829, DE 19 59 998, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 107, WO 93/08237 und EP 0 763 573.

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Pigmente werden hergestellt, indem man zu einer wäßrigen Suspension eines plättchenförmigen Substrats eine Salzlösung eines Seltenen Erdmetalls und/oder des Yttriums und gegebenenfalls Oxalsäure gibt, wobei der pH-Wert der Suspension gegebenenfalls durch

35

gleichzeitige Zugabe einer Base weitgehend konstant gehalten wird in einem Bereich, der eine Hydrolyse des zugegebenen Salzes bewirkt, und das auf diese Weise mit einem Oxid bzw. Oxidhydrat oder Oxalat beschichtete Pigment abtrennt, wäscht, trocknet, vorzugsweise 10 min. - 1,5 h bei 80 - 150 °C, und glüht, vorzugsweise bei 400 - 900 °C. Zuletzt wird das Produkt im H₂S-Gasstrom oder im CS₂- bzw. H₂S/CS₂-Gasstrom unter Inertgas bei Temperaturen von 550 bis 1200 °C, vorzugsweise bei 800 bis 1000 °C, 10 min. bis 2 h calciniert, wobei das Oxalat oder Oxid des Seltenen Erdmetalls und/oder Yttriums in das Sulfid bzw. Oxysulfid überführt wird.

Es besteht auch die Möglichkeit die Umsetzung mit H₂S bzw. CS₂ in einem Wirbelbettreaktor (CVD-Prozeß) durchzuführen.

Zur Durchführung der CVD-Variante empfiehlt sich wie allgemein für CVD-Verfahren die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors oder Röhrenofens. Die zu beschichtenden Substratteilchen werden im Reaktor z. B. unter Fluidisierung (Verwirbelung) mit einem inerten Wirbelgas wie N₂ oder Argon auf die gewünschte Reaktionstemperatur (in der Regel 400 bis 900 °C, bevorzugt 650 bis 850 °C) erhitzt. Der elementare Schwefel oder H₂S bzw. CS₂ wird dann mit Hilfe inerte Trägergasströme (vorteilhaft Teilströme des Wirbelgases) aus vorgeschalteten Verdampfergefäßen über getrennte Düsen eingeleitet, wobei die Schwefelkonzentration zweckmäßigerweise bei 0,5 bis 5 Vol.%, vorzugsweise ≤ 2 Vol. %, bezogen auf die Gesamtgasmenge im Reaktor, gehalten wird.

Neben schwefelhaltigen Verbindungen sind als bevorzugte Schwefel-lieferanten insbesondere Schwefelwasserstoff und elementarer Schwefel zu nennen.

Beim Einsatz von elementarem Schwefel geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise so vor, daß man fein gemahlenes Schwefelpulver, etwa 1 bis 4h inertisiert und anschließend unter Ausschluß von Sauerstoff auf die Reaktionstemperatur, i. a. bei 400-1200 °C, vorzugsweise bei 400-900 °C, insbesondere bei 600-850 °C, erhitzt.

Durch Abscheidung von Seltenen Erdmetalloxid- bzw. -oxidhydrat-Schichten oder Yttriumoxid- bzw. Yttriumoxidhydrat-Schichten in Gegenwart eines oder mehrerer Dotierstoffe, z.B. ausgewählt aus der Gruppe der Erdalkali- und/oder Alkalimetalle, auf den plättchenförmigen Substraten, können besonders glatte, stabile, definierte und farbstarke Seltene Erdmetallsulfidschichten bzw. Yttriumsulfidschichten erzeugt werden. Der Dotierstoff liegt in Form eines Einschlusses im kristallinen Gitter der Sulfidschicht M_2S_3 bzw. der Oxysulfidschicht $M_2S_{3-x}O_x$ vor. Das Dotierelement kann allein oder in Mischungen unter den Salzen der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle ausgewählt werden, vorzugsweise wird Natrium oder Kalium verwendet. Der Dotierstoff wird bei der Beschichtung der plättchenförmigen Substrate mit der Oxid- bzw. Oxidhydratschicht in fester Form oder in wäßriger Lösung bezogen auf das Substrat in Mengen von 0,02 bis 2,0 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.%, zugesetzt. Der Anteil an Dotierstoff in der Sulfidschicht bzw. der Oxysulfidschicht beträgt 0,01 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.%.
5
10
15

Besonders bevorzugt sind plättchenförmige Substrate, die eine Cersulfidschicht bzw. Oxysulfidschicht aufweisen und mit Natrium dotiert sind.
20

Die Sulfidschicht bzw. Oxysulfidschicht der Seltenen Erdmetalle bzw. des Yttriums kann je nach dem gewünschten Effekt Dicken bis zu etwa 400 nm, vorzugsweise 10 bis 300 nm, aufweisen. Dabei werden in der Regel Gehalte an Seltenen Erdmetallsulfiden bzw. an Yttriumsulfiden bzw. den entsprechenden Oxysulfiden erreicht, die bezogen auf das Substrat etwa 1 bis 400 Gew.%, insbesondere 5 bis 300 Gew.%, ausmachen. Je nach der Schichtdicke der Sulfid- bzw. Oxysulfidschicht werden dabei Interferenzfarben erzielt, die mit wachsender Schichtdicke von silber über gold, rot, violett und blau bis hin zu grün und schließlich Interferenzfarben höherer Ordnung gehen.
25
30

Bei Pigmenten, die neben einer Seltenen Erdmetallsulfid- bzw. Yttriumsulfidschicht bzw. einer entsprechenden Oxysulfidschicht weitere Schichten (vorzugsweise 3 bis 7 Schichten) aus hoch- und niedrigbrechenden Materialien (vorzugsweise Oxiden) und gegebenenfalls semitransparenten
35

Metallen enthalten (Multischichtpigmente), können sehr starke winkelabhängige Farbeffekte (Farb-Flop, Goniochromatizität) erhalten werden.

5 Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder
10 DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

15 Die erfindungsgemäßen Pigmente stellen eine wesentliche Bereicherung der Technik dar. Durch die in das orange bis rot gehende Pulverfarbe und die beliebig erzeugbare Interferenzfarbe ergeben sich äußerst interessante Effekte, die zu vielfältigen Anwendungen ausgenutzt werden können, wobei insbesondere bei Substraten, die bereits selbst eine Interferenz-
20 farbe aufweisen, diese durch die Sulfidschicht bzw. Oxysulfidschicht verstärkt und variiert werden kann. Anwendungsgebiete ergeben sich sowohl in der Kosmetik, wo die erfindungsgemäßen Pigmente z.B. in Nagellacken, in Make-up, Gelen, Pudern, Salben, Emulsionen, Fettstiften und anderen Mitteln in Konzentrationen von in der Regel 0,1 bis 80 Gew.%
25 eingesetzt werden können, als auch in der Technik, z.B. zur Pigmentierung von Farben, Lacken, Druckfarben oder Kunststoffen.

Kunststoffe enthaltend die erfindungsgemäßen Pigmente in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.%, sind hervorragend für
30 die Lasermarkierung, z.B. mit einem CO₂- oder Nd-YAG-Laser, geeignet. Die erhaltenen Markierungen zeichnen sich durch ihren hohen Kontrast und ihre Kantenschärfe aus.

35

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen:

Beispiele

5

Beispiel 1

10

100 g Glimmer der Teilchengröße 10 - 60 µm werden in 2 l Wasser suspendiert. Bei einem pH-Wert von 5,5 und 60 °C wird eine Lösung von 26 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 420 ml verdünnter Schwefelsäure zudosiert, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 25 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Man läßt 0,5 h rühren, trennt das Produkt ab, wäscht mit Wasser, trocknet 0,5 h bei 80 °C, calciniert zunächst 0,5 h bei 500 °C im Argonstrom und zuletzt 1 h bei 950 °C im H_2S /Argon-Strom (10 l/h H_2S).

15

Das erhaltene Pigment zeichnet sich durch seine intensive orange Farbe und einen hohen Glanz aus.

20

Beispiel 2

25

Analog Beispiel 1 werden 100 g SiO_2 -Flakes der Teilchengröße 5 bis 40 µm mit Cersulfid beschichtet. Das erhaltene Pigment zeichnet sich durch eine im Vergleich zum im Beispiel 1 beschriebenen Pigment noch intensivere orange Farbe und verstärkten Glanz aus.

Beispiel 3

30

Analog Beispiel 1 werden 100 g Iridin® 103 Rutil Sterling Silver (mit TiO_2 beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10 bis 50 µm der Fa. Merck KGaA, Darmstadt) mit Cersulfid beschichtet. Das erhaltene Pigment weist eine intensive orange-goldene Farbe und einen hohen Glanz auf.

35

Beispiel 4

- 5 a) 100 g Glimmer der Teilchengröße 10-60 μm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit verdünnter Salzsäure (20 %ig) auf 6,0 eingestellt. Während der Zugabe von 650 ml einer wäßrigen CeCl_3 -Lösung (108 g $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 600 g VE-Wasser) wird der pH-Wert mit 20 %-iger Natronlauge auf 6,0 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung nachgerührt. Das
- 10 erhaltene Pigment wird abfiltriert, gewaschen und bei 110 °C getrocknet. Das mit CeO_2 beschichtete Glimmerpigment ist von weißer Pulverfarbe und zeigt eine schwach silberne Interferenz.
- 15 b) 10 g Produkt aus Beispiel 4a) werden in einem Quarzschiffchen in einen Röhrenofen mit Quarzrohr plaziert. Der Ofen wird unter Argon auf 650 °C (200 cm^3/min) erhitzt. Danach wird zusätzlich H_2S -Gas 1h durch das System geleitet. Nach beendeter Reaktion läßt man das Produkt unter Inertisierung (Argon) auf Raumtemperatur abkühlen. Man erhält ein hellrotes Pigment mit einer $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ -Schicht.
- 20

Beispiel 5

- 10 g Produkt aus Beispiel 4a) werden analog Beispiel 4b) in einem Drehrohrofen unter Stickstoff (200 cm^3/min) auf 750 °C erhitzt.
- 25 Anschließend wird zusätzlich durch das System für 5 h ein H_2S -Strom (200 cm^3/min) geleitet. Nach beendeter Reaktion läßt man das Produkt unter Inertisierung (N_2) auf Raumtemperatur abkühlen. Die so erhaltenen mit Ceroxysulfid (Ce_2OS_2) beschichteten Pigmente besitzen eine grüne Körperfarbe und einen hohen Glanz.
- 30

Beispiel 6

- a) Zu einer Glimmersuspension (100 g Glimmer der Teilchengröße 10 - 60 μm) werden getrennt, aber gleichzeitig eine CeCl_3 -Lösung (68,4 g $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit VE-Wasser auf 700 ml aufgefüllt) und eine Oxalsäurelösung ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit VE-Wasser auf 700 ml aufgefüllt)
- 35

bei 75 °C zudosiert. Nach beendeter Zugabe werden die Pigmente gewaschen, bei 110 °C getrocknet und bei 800 °C gegläht.

- 5 b) 10 g der mit Ceroxalat beschichteten Glimmerpigmente werden im
Röhrenofen in einem Quarzschiffchen in einem N₂-Strom (200
cm³/min) auf 900 °C erhitzt. Anschließend wird zusätzlich für 4 h bei
900 °C ein H₂S-Strom (200 m³/min) durch das System geleitet. Nach
beendeter Reaktion läßt man das Produkt unter Inertisierung (N₂) auf
Raumtemperatur abkühlen. Die so hergestellten rot-violetten Pigmente
10 weisen eine β -Ce₁₀S₁₄O-Beschichtung auf.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit Yttrium- und/oder einem oder mehreren Seltenen Erdmetall-Sulfiden der Formel M_2S_3 bzw. den entsprechenden Oxysulfiden der Formel $M_2S_{3-x}O_x$, in der M mindestens ein Element bedeutet, das aus der von den Lanthaniden und Yttrium gebildeten Gruppe ausgewählt ist, beschichtet ist.
2. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Seltene Erdmetallsulfid bzw. -oxysulfid ein Sulfid bzw. Oxysulfid des Cers, des Neodyms, des Praseodyms, des Samariums, des Gadoliniums, des Terbiums, des Dysprosiums, des Erbiums oder des Thuliums ist.
3. Pigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das plättchenförmige Substrat unbeschichtete oder ein- oder mehrfach beschichtete Glimmerplättchen, SiO_2 -, TiO_2 -, Al_2O_3 - Flakes, Glasplättchen, Graphit, Bismutoxidchlorid oder plättchenförmige Metalloxide sind.
4. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse an Seltenen Erdmetallsulfid bzw. -oxysulfid bezogen auf das Gesamtpigment 1 bis 400 Gew.% beträgt.
5. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Seltene Erdmetallsulfidschicht bzw. -oxysulfidschicht mit ein oder mehreren Alkali- und/oder Erdalkalimetallen dotiert ist.
6. Pigmente nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierelement in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.% bezogen auf die Sulfidschicht- bzw. Oxysulfidschicht enthalten ist.
7. Pigmente nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierelement Natrium oder Kalium ist.

- 5
8. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein plättchenförmiges Substrat eine Schicht aus mit Natrium dotiertem Cersulfid Ce_2S_3 aufweist.
- 10
9. Verfahren zur Herstellung von Pigmenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wäßrigen Suspension eines plättchenförmigen Substrats eine Lösung eines Salzes eines Seltenen Erdmetalls und/oder Yttriums und gegebenenfalls eine Oxalsäurelösung gibt und gegebenenfalls zu der Suspension einen Dotierstoff in fester Form oder als wäßrige Lösung zugibt, wobei der pH-Wert der Suspension gegebenenfalls durch gleichzeitige Zugabe einer Base weitgehend konstant gehalten wird in einem Bereich, der eine Hydrolyse des zugegebenen Salzes bewirkt, und das auf diese
- 15
- Weise mit einem Oxid bzw. Oxidhydrat oder Oxalat beschichtete Pigment abtrennt, wäscht, trocknet, und gegebenenfalls zunächst bei 400 bis 800 °C glüht und zuletzt in Gegenwart von schwefelhaltigen Verbindungen, CS_2 , Schwefel oder Schwefelwasserstoff bei 550 bis 1200 °C in das Sulfid oder Oxysulfid überführt.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierstoff ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalisalze ist (sind).
- 25
11. Verwendung der Pigmente nach Anspruch 1 in Formulierungen wie Autolacken, Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und in Kosmetika.
- 30
12. Formulierungen enthaltend Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09C1/00 C01F17/00 C09C3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 401 306 A (SCHMID RAIMUND ET AL) 28 March 1995 (1995-03-28) the whole document ---	1, 3
Y	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 November 1995 (1995-11-08) the whole document ---	1, 3
A	---	1, 2, 5, 6, 9, 10
Y	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 October 1994 (1994-10-19) cited in the application the whole document ---	1
P, A	FR 2 758 545 A (RHODIA CHIMIE) 24 July 1998 (1998-07-24) the whole document ---	2, 5, 7, 9, 10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1999

Date of mailing of the international search report

22/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ²	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	FR 2 755 971 A (RHODIA CHIMIE) 22 May 1998 (1998-05-22) the whole document -----	2, 5, 7, 9, 10

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5401306	A	28-03-1995	DE 4223383 A	20-01-1994
			DE 59301496 D	07-03-1996
			EP 0579091 A	19-01-1994
			ES 2083227 T	01-04-1996
			JP 6145553 A	24-05-1994
<hr/>				
EP 0680930	A	08-11-1995	FR 2719576 A	10-11-1995
			AT 172696 T	15-11-1998
			AU 683539 B	13-11-1997
			AU 1773395 A	16-11-1995
			CA 2148761 A	07-11-1995
			DE 69505589 D	03-12-1998
			DE 69505589 T	02-06-1999
			ES 2123924 T	16-01-1999
			JP 2754179 B	20-05-1998
			JP 7304996 A	21-11-1995
			US 5755868 A	26-05-1998
			ZA 9503196 A	03-01-1996
<hr/>				
EP 0620254	A	19-10-1994	FR 2703999 A	21-10-1994
			AT 142241 T	15-09-1996
			AU 664945 B	07-12-1995
			AU 5937094 A	20-10-1994
			BR 9401500 A	07-03-1995
			CA 2121428 A	17-10-1994
			DE 69400456 D	10-10-1996
			DE 69400456 T	06-03-1997
			DK 620254 T	23-09-1996
			ES 2094628 T	16-01-1997
			GR 3021771 T	28-02-1997
			JP 2579282 B	05-02-1997
			JP 7011050 A	13-01-1995
			US 5401309 A	28-03-1995
<hr/>				
FR 2758545	A	24-07-1998	NONE	
<hr/>				
FR 2755971	A	22-05-1998	AU 5123698 A	10-06-1998
			WO 9822391 A	28-05-1998
<hr/>				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09C1/00 C01F17/00 C09C3/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09C C01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 401 306 A (SCHMID RAIMUND ET AL) 28. März 1995 (1995-03-28) das ganze Dokument ---	1,3
Y	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8. November 1995 (1995-11-08) das ganze Dokument ---	1,3
A	---	1,2,5,6, 9,10
Y	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19. Oktober 1994 (1994-10-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1
P,A	FR 2 758 545 A (RHODIA CHIMIE) 24. Juli 1998 (1998-07-24) das ganze Dokument ---	2,5,7,9, 10
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LIBBERECHT, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	FR 2 755 971 A (RHODIA CHIMIE) 22. Mai 1998 (1998-05-22) das ganze Dokument -----	2,5,7,9, 10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5401306 A	28-03-1995	DE 4223383 A	20-01-1994
		DE 59301496 D	07-03-1996
		EP 0579091 A	19-01-1994
		ES 2083227 T	01-04-1996
		JP 6145553 A	24-05-1994
EP 0680930 A	08-11-1995	FR 2719576 A	10-11-1995
		AT 172696 T	15-11-1998
		AU 683539 B	13-11-1997
		AU 1773395 A	16-11-1995
		CA 2148761 A	07-11-1995
		DE 69505589 D	03-12-1998
		DE 69505589 T	02-06-1999
		ES 2123924 T	16-01-1999
		JP 2754179 B	20-05-1998
		JP 7304996 A	21-11-1995
		US 5755868 A	26-05-1998
		ZA 9503196 A	03-01-1996
EP 0620254 A	19-10-1994	FR 2703999 A	21-10-1994
		AT 142241 T	15-09-1996
		AU 664945 B	07-12-1995
		AU 5937094 A	20-10-1994
		BR 9401500 A	07-03-1995
		CA 2121428 A	17-10-1994
		DE 69400456 D	10-10-1996
		DE 69400456 T	06-03-1997
		DK 620254 T	23-09-1996
		ES 2094628 T	16-01-1997
		GR 3021771 T	28-02-1997
		JP 2579282 B	05-02-1997
		JP 7011050 A	13-01-1995
		US 5401309 A	28-03-1995
FR 2758545 A	24-07-1998	KEINE	
FR 2755971 A	22-05-1998	AU 5123698 A	10-06-1998
		WO 9822391 A	28-05-1998